

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-031616

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

H01C 7/10

H01C 1/142

(21)Application number : 06-167952

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1994

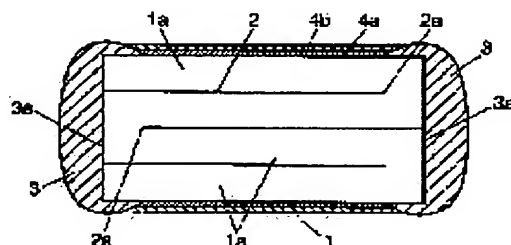
(72)Inventor : MATSUYAMA YOSHIO  
WAKAHATA YASUO  
TOKUNAGA HIDEAKI

## (54) VARISTOR AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the plating-resistance and damp-proof property by a method wherein an electrode is formed on the surface of a varistor element, a mixture mainly composed of  $\text{SiO}_2$  is provided on the surface of the varistor element and fired, and a high resistance layer mainly composed of  $\text{Zn-Si-O}$  is formed on the part which is not covered by the electrode of the surface of the varistor element.

**CONSTITUTION:** A ceramic sheet 1a, which is mainly composed of  $\text{ZnO}$ , and an inner electrode 2 are laminated, Ag paste is coated on both edge faces of a fired varistor element 1, and an electrode is baked. Then, when the varistor 1 is embedded and fired in the mixture which is mainly composed of  $\text{SiO}_2$  the main component  $\text{ZnO}$  of the varistor element 1 and  $\text{SiO}_2$  are reacted with each other, and a high resistance layer 4a mainly composed of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  is formed on the surface of the element 1. Also when  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is added as a subcomponent to the varistor element 1,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is reacted with  $\text{SiO}_2$  and the high resistance layer 4a, mainly composed of  $\text{Zn}_2\text{O}_2$ , is formed on the surface of the varistor element 1 and a high resistance layer 4b, mainly composed of  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ , is formed thereon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3453857

[Date of registration] 25.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31616

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 C 7/10  
1/142

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-167952

(22) 出願日 平成6年(1994)7月20日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 松山 美穂

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 若畑 康男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 徳永 英晃

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 バリスタとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 バリスタ素子表面に、耐湿性、耐メッキ性に優れた高抵抗層を有するバリスタを提供することを目的とするものである。

【構成】 バリスタ素子1の表面に $\text{SiO}_2$ を主成分とする混合物15を配し、焼成することにより、バリスタ素子1の表面に、 $\text{Zn-Si-O}$ 系の物質からなる高抵抗層4aを形成するものである。

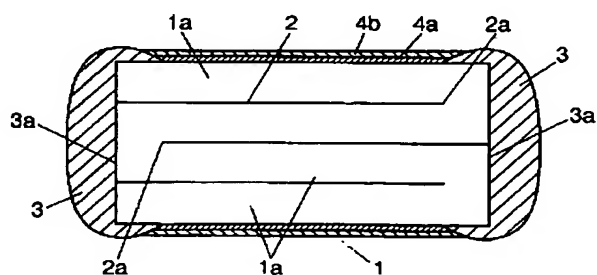
1 バリスタ素子

2 内部電極

2a 遊端

3 外部電極

3a, 4a, 4b 高抵抗層



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $ZnO$  を主成分とするバリスタ素子と、前記バリスタ素子の表面に設けた電極と、前記バリスタ素子表面の少なくとも前記電極に覆われていない部分に設けた高抵抗層とを備え、前記高抵抗層は  $Zn-Si-O$  系の物質を主成分とするバリスタ。

【請求項 2】 バリスタ素子と、前記バリスタ素子の表面に設けた電極と、前記バリスタ素子表面の少なくとも前記電極に覆われていない部分に設けた第 1 の高抵抗層と、前記第 1 の高抵抗層の上に設けた第 2 の高抵抗層とを備え、前記バリスタ素子は  $ZnO$  を主成分とし、副成分として少なくとも  $Bi$  を含有し、前記第 1 の高抵抗層は  $Zn-Si-O$  系の物質を主成分とし、前記第 2 の高抵抗層は  $Bi-Si-O$  系の物質を主成分とするバリスタ。

【請求項 3】 バリスタ素子と、前記バリスタ素子の表面に設けた電極と、前記バリスタ素子表面の少なくとも前記電極に覆われていない部分に設けた第 1 の高抵抗層と、前記第 1 の高抵抗層の上に設けた第 2 の高抵抗層とを備え、前記バリスタ素子は  $ZnO$  を主成分とし、副成分として少なくとも  $B$  を含有し、前記第 1 の高抵抗層は  $Zn-Si-O$  系の物質を主成分とし、前記第 2 の高抵抗層は  $B-Si-O$  系の物質を主成分とするバリスタ。

【請求項 4】 バリスタ素子と、前記バリスタ素子の表面に設けた電極と、前記バリスタ素子表面の少なくとも前記電極に覆われていない部分に設けた第 1 の高抵抗層と、前記第 1 の高抵抗層の上に設けた第 2 の高抵抗層とを備え、前記バリスタ素子は  $ZnO$  を主成分とし、副成分として少なくとも  $Bi$ 、 $B$  を含有し、前記第 1 の高抵抗層は  $Zn-Si-O$  系の物質を主成分とし、前記第 2 の高抵抗層は  $Bi-Si-O$  系の物質と、 $B-Si-O$  系の物質とを主成分とするバリスタ。

【請求項 5】 バリスタ素子と、前記バリスタ素子の内部に設けた内部電極と、前記バリスタ素子の両端面に、前記内部電極と電気的に接続するように設けた外部電極と、前記バリスタ素子表面の少なくとも前記電極で覆われていない部分に設けた高抵抗層とを備え、前記内部電極の遊端に対向する前記外部電極の前記バリスタ素子側面に高抵抗層を設けたバリスタ。

【請求項 6】  $ZnO$  を主成分とする原材料を成形してバリスタ素子を得、次に前記バリスタ素子表面に電極を形成し、次に前記バリスタ素子の表面に  $SiO_2$  を主成分とする混合物を配して焼成し、前記バリスタ素子の表面に高抵抗層を形成するバリスタの製造方法。

【請求項 7】  $ZnO$  を主成分とする原材料を成形してバリスタ素子を得、次に前記バリスタ素子の表面に第 1 の電極を形成し、次に前記バリスタ素子の表面に  $SiO_2$  を主成分とする混合物を配して焼成し、前記バリスタ素子表面に高抵抗層を形成後、前記第 1 の電極上に第 2 の電極を形成するバリスタの製造方法。

2

【請求項 8】  $ZnO$  を主成分とする原材料を成形してバリスタ素子を得、次に前記バリスタ素子の表面に  $SiO_2$  を主成分とする混合物を配して焼成して前記素子表面に高抵抗層を形成し、次に前記バリスタ素子の表面に電極を形成するバリスタの製造方法。

【請求項 9】  $ZnO$  を主成分とする原材料を成形してバリスタ素子を得、次に前記バリスタ素子を、ケイ素化合物を含む液体に浸漬し、その後、前記バリスタ素子を焼成して、前記バリスタ素子の表面に高抵抗層を形成するバリスタの製造方法。

【請求項 10】 ケイ素化合物として、 $(CH_3O)_4Si$ 、 $(C_2H_5O)_4Si$ 、 $(C_3H_7O)_4Si$ 、 $(C_4H_9O)_4Si$  のうち少なくとも一種以上を用いる請求項 9 記載のバリスタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はバリスタとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、チップ部品は半田付け時に半田により、 $Ag$  外部電極が、侵されてしまうため、 $Ag$  外部電極の上に  $Ni$  メッキ等を施し、この上からさらに、半田付け性向上のため半田メッキを施している。しかし、 $ZnO$  バリスタは、半導体であるため電解メッキを行うと、セラミック素子表面もメッキされてしまうので、これを防ぐために、セラミック素子表面に  $Si$ 、 $B$ 、 $Bi$ 、 $Pb$ 、 $Ca$  等からなるガラスをディップして、高抵抗層を形成していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ガラスによる高抵抗層は選択的にセラミック素子表面だけに形成することができず、また均一な厚さにすることが困難であった。このため、メッキをするときメッキ流れをおこしてショートしたり、水分等がセラミック素子内部に浸入してバリスタ特性を劣化させたりするという問題点を有していた。

【0004】そこで本発明は、緻密で均一な厚みを有し、選択的にセラミック素子表面に高抵抗層を形成し、耐メッキ性、耐湿性に優れたバリスタを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明はバリスタ素子の表面に電極を形成し、次にバリスタ素子の表面に  $SiO_2$  を主成分とする混合物を配し、その後焼成し、バリスタ素子表面の少なくとも電極に覆われていない部分に主成分が  $Zn-Si-O$  系の物質である高抵抗層を形成するものである。

【0006】

【作用】この構成により、バリスタ素子表面の  $ZnO$  成分が  $SiO_2$  と反応し、バリスタ素子表面に主成分が  $Z$

3

n-Si-O系の物質である高抵抗層が形成される。しかし、バリスタ素子表面に設けられた電極とSiO<sub>2</sub>は反応しないので選択的に電極形成部分を除く、バリスタ素子表面に、高抵抗層が形成され、前記電極上にメッキすることができる。また、この高抵抗層は、緻密で均一な厚みを有するので、メッキ流れや余分な水分などが浸入するのを防ぐことができるので、耐湿性、耐メッキ性に優れたバリスタを得ることができる。

【0007】さらに、積層型のバリスタの場合、外部電極とバリスタ素子の間にも、高抵抗層が形成されるので、内部電極の遊端と、対向する外部電極の距離を短くすることができる。すなわち、内部電極の面積を大きくすることができるので、サージ耐量の大きなバリスタを得ることができる。

【0008】なお外部電極のバリスタ素子側面に高抵抗層が形成される理由は、現時点で明確になっていないが、バリスタ素子の成分とSiO<sub>2</sub>とが反応して液相化し、界面から液相化した高抵抗成分が素子内に浸入するためであると思われる。

【0009】

【実施例】

(実施例1) 図1において、1はバリスタ素子で、その内部にはAg製の内部電極2が複数設けられている。これらの内部電極2には、交互にバリスタ素子1の両端に引き出され、その両端において、外部電極3と電気的に接続されている。

【0010】また、内部電極2間、及びその外側に積層されたセラミックシート1aは、ZnOを主成分とし、副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含んでいる。

【0011】図2は製造工程を示し、セラミックシート1aは図2において(5)で示すごとく原料の混合、粉碎、スラリー化、シート成形により作製した。次にこのセラミックシート1aと、内部電極2とを積層(6)し、それを切断(7)し、930℃で30分間焼成

(8)後、シェーカーで1時間、セラミック素子1の表面の面取(9)をした。

【0012】次に、セラミック素子1の両端面にAg電極ペーストを塗布(10)し、750℃～850℃でAg電極焼付(11)し、その後、図3に示すごとくSiO<sub>2</sub>を主成分とする混合物15にバリスタ素子1を埋没させ、空気中あるいは酸素雰囲気中で750℃～950℃で5分～10時間、焼成した(図2の12)。

【0013】この焼成により、バリスタ素子1の主成分ZnOと、SiO<sub>2</sub>が反応して、主にZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>からなる高抵抗層4aが前記バリスタ素子1表面上に形成される。また、バリスタ素子1に副成分として、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がSiO<sub>2</sub>と反応して、主にZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>からなる高抵抗層4aと、この高抵抗層4aの上に、主にBi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>からなる高抵抗層4b

4

とがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0014】また、バリスタ素子1の副成分としてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がSiO<sub>2</sub>と反応して、主にZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>からなる高抵抗層4aと、この上に、主にBi<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0015】さらに、バリスタ素子1に、副成分として、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを添加した場合、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とがSiO<sub>2</sub>と反応して、主にZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>からなる高抵抗層4aと、この上に、主にBi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とBi<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とからなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。これら反応により生じた物質は、バリスタの特性への悪影響は生じず、バリスタとして極めて特性の優れたものが得られる。ここで重要なことは、図3に示すごとく個々のバリスタ素子1を全てSiO<sub>2</sub>を主成分とする混合物15に埋没させておくことである。そのために、まずアルミナのろつば16の中に所定の厚さでSiO<sub>2</sub>を主成分とする混合物15を敷きつめ、その上に、バリスタ素子1を隣接するものと接触しないように並べ、その状態でSiO<sub>2</sub>を主成分とする混合物15を十分に覆いかぶせた。この状態で焼成を行った後に、バリスタ素子1表面と、外部電極3表面のSiO<sub>2</sub>を主成分とする混合物15を取り除いた。この除去は例えば容器内にSiCの玉石と純水とバリスタ素子1とを入れて攪拌したり、エアーガンで複数のバリスタ素子1を容器内で揺動させたりして行った。その後、外部電極3表面に2A、30minで電解Niメッキ、その上に0.6A、30minで半田メッキ(図2の14)を行い、バリスタを得た。

【0016】得られたバリスタの断面から、メッキの厚みは、Niメッキが1.2μm、半田メッキは1.3μmであった。

【0017】また、耐メッキ性を調べ(表1)に示した。

【0018】

【表1】

	メッキ液による バリスタ素子の腐食	メッキ流れ
従来例 コート無し	腐食される	100%
従来例 コート有り	局部的に腐食される	7~8%
本発明	腐食されない	0%

(注)メッキ流れとは素子表面上にメッキがされること

【0019】(表1)に示すように、高抵抗層4a、4bを有していないバリスタ素子1にメッキを行うと、外部電極3の形成部分以外のバリスタ素子1の表面積の100%がメッキされてしまう。

【0020】また、従来のように、バリスタ素子1の表

面にガラスによる高抵抗層を形成したものは、7~8%メッキされた。しかし、本実施例によるものは、バリスタ素子1の外部電極3形成部分以外は全くメッキされなかった。

【0021】また、本発明のバリスタは、メッキ時も、メッキ液による、バリスタ素子1の腐食が起きないので、優れた特性を有するものである。

【0022】（実施例2）実施例1と同様にして、外部電極3塗布（10）後のバリスタ素子1を、図3に示すごとく、 $\text{SiO}_2$ を主成分とする混合物15に、埋没させ、この状態で、750~950℃で5分~10時間焼成した。その後、外部電極3上に、さらにAg電極ペーストを塗布し、750~850℃で10~60分間Ag電極焼付を行い、次にメッキ（14）を行ってバリスタを得た。

【0023】また、実施例2において $\text{SiO}_2$ を主成分とする混合物15にバリスタ素子1を埋没させて反応させた後、外部電極3上についた $\text{SiO}_2$ の反応物は実施例1と同様に除去してから、さらに外部電極3の上にAgを塗布して焼付てもよい。

【0024】実施例1と同様に、実施例2においても、バリスタ素子1の主成分ZnOと、 $\text{SiO}_2$ が反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aが前記バリスタ素子1表面上に形成される。また、バリスタ素子1に副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この高抵抗層4aの上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0025】また、バリスタ素子1の副成分として $\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した場合、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0026】さらに、バリスタ素子1に、副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とを添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ と $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ とからなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。これら反応により生じた物質は、バリスタの特性への悪影響は生じず、バリスタとして、極めて優れた特性を有するものが得られる。

【0027】（実施例3）実施例1と同様にして、面取（9）後、図3に示すごとく、 $\text{SiO}_2$ を主成分とする混合物15にバリスタ素子1を埋没させ、この状態で750℃~950℃で5分~10時間、加熱する。加熱後、外部電極3を塗布（10）し、750℃~850℃、10~60分でAg電極焼付、メッキ（14）を行う。

【0028】実施例1と同様に、実施例3においても、

バリスタ素子1の主成分ZnOと、 $\text{SiO}_2$ が反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aが前記バリスタ素子1表面上に形成される。また、バリスタ素子1に副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この高抵抗層4aの上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0029】また、バリスタ素子1の副成分として $\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した場合、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0030】さらに、バリスタ素子1に、副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とを添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ と $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ とからなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。これら反応により生じた物質は、バリスタの特性への悪影響は生じず、バリスタとして、極めて優れた特性を有するものが得られる。

【0031】（実施例4）実施例1と同様にして、セラミック素子1を得た後、 $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$ のうち少なくとも1種類以上含む液体に、セラミック素子1を浸漬させ、その後、空気中あるいは酸素雰囲気中で、700~850℃で30分間焼成して高抵抗層4a、4bを形成した。このようにバリスタ素子1を上記液体に浸漬することにより、この液体が、バリスタ素子1の表面に入り込み、接触面積が広くなり、反応性が良くなると共に均一な厚さの膜が得られる。

【0032】本実施例においても、実施例1と同様にバリスタ素子1の主成分ZnOと、 $\text{SiO}_2$ が反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aが前記バリスタ素子1表面上に形成される。また、バリスタ素子1に副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この高抵抗層4aの上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0033】また、バリスタ素子1の副成分として $\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した場合、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ からなる高抵抗層4bとがバリスタ素子1の表面上に形成される。

【0034】さらに、バリスタ素子1に、副成分として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とを添加した場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが $\text{SiO}_2$ と反応して、主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ からなる高抵抗層4aと、この上に、主に $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ と $\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ とからなる高抵抗層4bとがバリスタ素

子 1 の表面上に形成される。これら反応により生じた物質は、バリスタの特性への悪影響は生じず、バリスタとして、極めて優れた特性を有するものが得られる。

【0035】なお実施例 1～4 において  $\text{SiO}_2$  を主成分とする混合物 15 にバリスタ素子 1 を埋没させる場合、図 4 のように埋め込むだけでも高抵抗層は形成されるが、反応性を考えた場合、図 3 のようにアルミナのるつぼ 16 中で反応させ、さらにおもしなどをして、圧力をかけて  $\text{SiO}_2$  を主成分とする混合物 15 とバリスタ素子 1 との密着性を上げた方がよい。また、ニッケル製あるいは磁器製等のバリスタ素子 1 と反応しない材料でできた容器内にニッケルあるいはジルコニア等のバリスタ素子 1 と反応しない玉石と、バリスタ素子 1 と  $\text{SiO}_2$  を主成分とする混合物 15 とを入れ、回転させながら攪拌して反応を行うと、より均一に反応させることができると思われる。

【0036】また、液体に浸漬したバリスタ素子を実施例 1～3 と同様に、混合物 15 に埋没させて、高抵抗層 4a、4b を形成するとさらに均一な厚さを有する緻密なものが形成できる。

【0037】さらに、玉石は、バリスタ素子 1 よりも小さいものを用いることが好ましい。また混合物 15 は  $\text{SiO}_2$  を主成分とする粉体であるが、バリスタ素子 1 との反応性を良くするために、粒径を  $2\mu\text{m}$  以下にすることが望ましい。そして、 $\text{SiO}_2$  以外に混合物 15 に用いる粉体として、マンガン、鉄、ニッケル、アンチモン、アルミニウム、ジルコニア等の酸化物が望ましい。

【0038】この混合比や加熱温度、その時間を調整することにより膜厚を制御できる。また、高抵抗層を形成する際、 $1200^\circ\text{C}$  以下にすることが望ましい。というのは  $1200^\circ\text{C}$  を越えると  $\text{Si}$  がガラス化してしまい、バリスタ素子 1 同士がひっついてしまうからである。

【0039】そして昇温を一気に行うことにより、バリスタ素子 1 の成分が蒸発して、ポアになるのを防ぐことができる。これに対して降温は、特に  $500\sim 800^\circ\text{C}$  の間は、 $50^\circ\text{C}/\text{h}$  で降温させることが望ましい。これにより、バリスタ素子 1 の内部に酸素が十分に供給され、低電流領域でのバリスタ特性が向上する。

【0040】また、本発明のバリスタと従来のバリスタの湿中負荷試験を行い、その結果を図 5 に示した。

【0041】図 5 を見るとわかるように、従来のバリスタは 100 時間を過ぎると

【0042】

【外 1】

バリスタ電圧 ( $\text{V}_{10\mu\text{A}}$ )

【0043】が大きく変化するが、本発明のバリスタは、ほとんど変化していない。このように、本発明のバリスタは従来のものと比較すると非常に耐湿性に優れていることがわかる。

【0044】また、(表 2) に、サージ耐量に対する必

要な無効層厚みを示している。

【0045】

【表 2】

	無効層厚み 有効層厚み	サージ耐量
従 来 品	2	500(A)
	1	200(A)
本発明品	1	1000(A)
	0.5	1000(A)
	0.2	1000(A)

【0046】(表 2) によると、従来のバリスタは、もれ電流を防ぐため、サージ耐量が 500A のバリスタでは、無効層の厚みを有効層一層の厚みの 2 倍に、また 200A のバリスタでは、無効層の厚みを有効層一層の厚みと同じに最低限しなければならなかった。しかし、本発明のバリスタは、サージ耐量が 1000A のバリスタでも、無効層の厚みを有効層一層の厚みの 0.2 倍にしても、外部電極 3 とバリスタ素子 1 の間に高抵抗層 4a、4b が介在しているので、もれ電流を防ぐことができる。

【0047】さらに、図 1 に示した積層型のバリスタの場合、外部電極 3 とバリスタ素子 1 の間にも、高抵抗層 3a が形成されるので、内部電極 2 の遊端 2a と、対向する外部電極 3 の距離を短くすることができる。すなわち、内部電極 2 の面積を大きくすることができるので、サージ耐量の大きなバリスタを得ることができる。

【0048】なお外部電極 3 の内面側にも高抵抗層 3a が形成される理由は現時点で十分判明していないが、バリスタ素子の成分と  $\text{SiO}_2$  とが、反応して液相化し、界面から液相化した高抵抗成分が素子内に浸入するためであると思われる。

【0049】

【発明の効果】以上のように、本発明はバリスタ素子表面の電極に覆れていない部分に、主成分が  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  の高抵抗層、あるいは下層が  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  を主成分とする高抵抗層、上層が  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  を主成分とする高抵抗層、あるいは下層が  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  を主成分とする高抵抗層、上層が  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  と  $\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3$  からなる高抵抗層を形成するものである。

【0050】これらの高抵抗層は、緻密で均一な厚さを有するので不要な水分などがバリスタ素子内に浸入して、バリスタ特性を劣化させることがない。また、メッキ時も、メッキ流れを起こしショート不良が発生するのを防ぐことができる。さらに、無効層の厚みを従来よりも薄くすることができるので、小型化を図ることができる。このように、本発明の高抵抗層は耐薬品性、耐湿性に優れているので、優れた特性を有するバリスタを得る

ことができる。

【0051】さらに、積層型のバリスタの場合、外部電極とバリスタ素子の間にも、高抵抗層が形成されるので、内部電極の遊端と、対向する外部電極の距離を短くすることができる。すなわち、内部電極の面積を大きくすることができるので、サージ耐量の大きなバリスタを得ることができる。

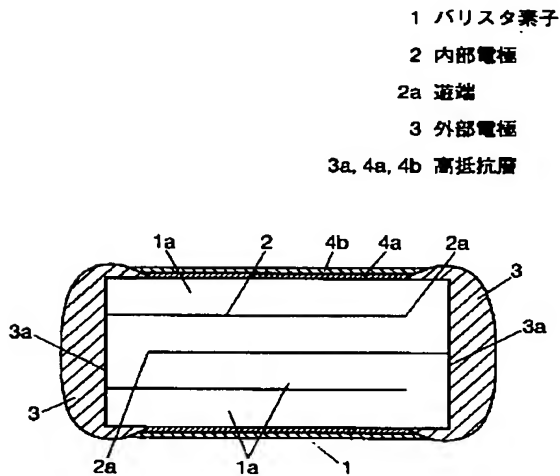
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるバリスタの断面図

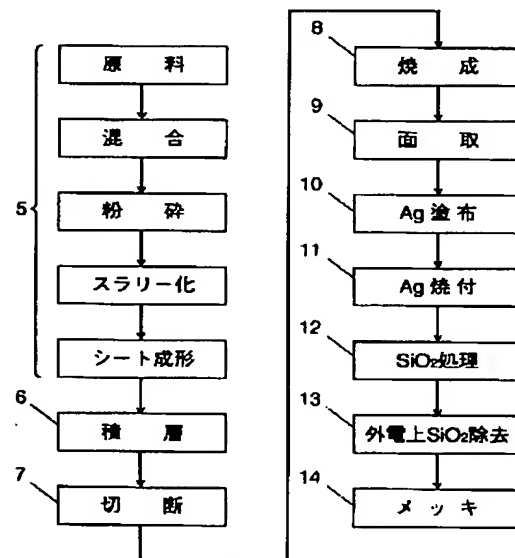
【図2】本発明の一実施例におけるバリスタの製造工程 10  
図

【図3】本発明の一実施例における焼成工程の説明図

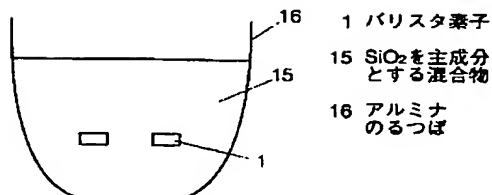
【図1】



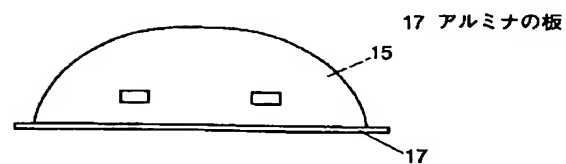
【図2】



【図3】

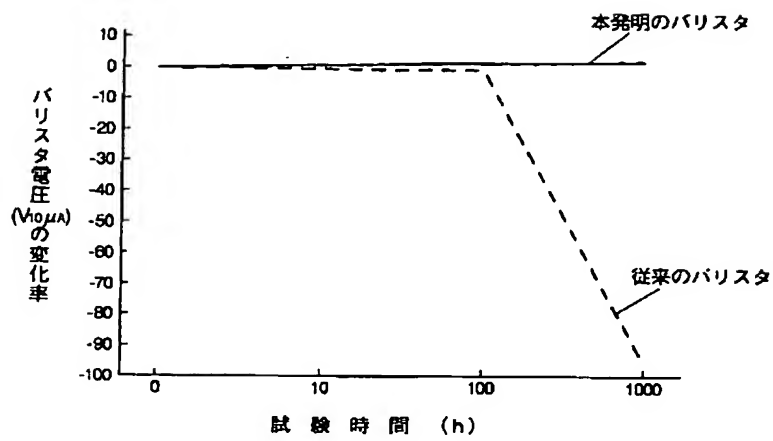


【図4】





【図 5】





This Page Blank (uspto)